

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-096965

(43)Date of publication of application : 22.04.1991

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/09

---

(21)Application number : 01-234922

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 11.09.1989

(72)Inventor : NAGASAWA YUICHI

---

## (54) PRODUCTION OF POLYMERIZED TONER

### (57)Abstract:

PURPOSE: To sharpen the electrostatic charge quantity distribution of the toner and to obviate fogging as well as to increase image density by previously melting and kneading a carbon black with polyester to finely disperse the carbon black and dispersing this dispersion into monomers, then polymerizing the monomers.

CONSTITUTION: The carbon black (A) is previously melted and kneaded with the polyester (B) to finely disperse the component A to  $\leq 0.2\mu\text{m}$  number average dispersion particle size. The finely dispersed component A is then dissolved and dispersed into the monomer (C) and is subjected to suspension polymn. to obtain the toner. The execution of emulsion polymn. is equally preferable. A styrene monomer and (meth)acrylic monomer and/or maleic acid monomer or monomer having an amino group are used for the component C and the carbon having  $\geq 80\text{m}^2/\text{g}$  specific surface area is used for the component A. The polymer having the melt viscosity and glass transition point which are respectively in prescribed ranges is preferably used for the component B.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-96965

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)4月22日

G 03 G 9/087  
9/097144-2H G 03 G 9/08 3 8 4  
3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 11 頁)

⑭ 発明の名称 重合トナーの製造法

⑰ 特 願 平1-234922

⑱ 出 願 平1(1989)9月11日

⑲ 発 明 者 長 澤 裕 一 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

重合トナーの製造法

## 2. 特許請求の範囲

1. カーボンブラックを含有する単量体組成物を重合して重合トナーを製造する方法において、カーボンブラック(A)を予めポリエステル樹脂(B)と溶解混練することによりカーボンブラック(A)を数平均分散粒子径 $0.2\mu\text{m}$ 以下に微分散させ、これを単量体(C)に溶解分散させたものを懸濁重合により重合する重合トナーの製造法。

2. カーボンブラックを含有する単量体組成物を重合して重合トナーを製造する方法において、カーボンブラック(A)を予めポリエステル樹脂(B)と溶解混練することによりカーボンブラック(A)を数平均分散粒子径 $0.2\mu\text{m}$ 以下に微分散させ、これを単量体(C)に溶解分散させたものを乳化重合により重合する重合トナーの製造法。

3. 単量体(C)がステレン系単量体及び(メタ)アクリル系単量体及び/又はマレイン酸系単量体からな

る請求項1又は2記載の製造法。

4. 単量体(C)がアミノ基を有する単量体からなる請求項1又は2記載の製造法。

5. カーボンブラック(A)が比表面積 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上を有する請求項1〜4のいずれか記載の製造法。

6. ポリエステル樹脂(B)がフローテスターでの $110^\circ\text{C}$ における溶解粘度 $5\times 10^2\sim 1\times 10^6$ ポイズを有し、かつ、ASTM法により測定されるガラス転移点 $40^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ を有する請求項1〜5のいずれか記載の製造法。

7. ポリエステル樹脂(B)が酸価 $0.5\sim 60$ を有する請求項1〜6のいずれか記載の製造法。

8. カーボンブラック(A)とポリエステル樹脂(B)の溶解混練時の混合重量比がポリエステル樹脂100重量部に対しカーボンブラック(A)10〜100重量部である請求項1〜7のいずれか記載の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は重合トナーの製造法に関する。さらに詳しくは画像濃度が高くかぶりのない重合トナー

の製造法に関する。

〔従来の技術〕

従来、カーボンブラックを単量体組成物中に分散させた後、上記単量体組成物と実質的に非相溶性の分散媒中において重合させる重合トナーの製造法がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、この技術では単量体組成物中のカーボンブラックの分散平均粒子径が粗大であり、上記単量体組成物と実質的に非相溶性の分散媒中において重合させて得た重合トナーの各粒子におけるカーボンブラック含有率に大きな偏差を招来し、トナーとして使用した場合帯電量分布が広くかぶりの発生が認められるとともに、カーボンブラックの分散不良の為に十分な画像濃度が得られない。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は、画像濃度が高くかぶりのない重合トナーの製造法に関し鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち本発明はカーボンブラックを含有する

単量体組成物を重合して重合トナーを製造する方法において、カーボンブラック(A)を予めポリエステル樹脂(B)と溶解混練することによりカーボンブラック(A)を数平均分散粒子径 $0.2\mu\text{m}$ 以下に微分散させ、これを単量体(C)に溶解分散させたものを懸濁重合又は乳化重合により重合する重合トナーの製造法である。

本発明において、カーボンブラック(A)はBETによる比表面積が通常 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものを用いることができる。

カーボンブラック(A)は表面処理を施したものをを用いることもできる。表面処理としてはポリマーグラフト、表面酸化処理、表面吸着処理などが挙げられる。これらは通常の方法で行うことができる。

本発明において、ポリエステル樹脂(B)としては、多価アルコール(E)と多塩基酸(F)の縮重合物が挙げられる。

多価アルコール(E)としては

(1)エチレングリコール、ジエチレングリコール、

-3-

トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオールなどの脂肪族グリコール類およびこれらのアルキレンオキシド〔エチレンオキシド(以下EOと略す)、プロピレンオキシド(以下POと略す)など〕付加物;

(2)ハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、ピロガロール、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールF、ビスフェノールスルホンなど)および水素添加ビスフェノール類にアルキレンオキシド(EOおよび/またはPO)を付加させたフェノール系グリコール類;

(3)グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、 $\alpha$ -メチルグルコシド、ソルビトール、キシリット、マンニト、グルコース、フラクトース、ショ糖などの3~8価のアルコール類およびそれらのアルキレンオキシド付加物;

-5-

-4-

(4)アルカノールアミン(トリエタノールアミン、トリプロパノールアミンなど)、アルキレンジアミン(炭素数2~6)〔エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど〕、ポリアルキレン(アルキレン基の炭素数2~6)ポリアミン〔ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミンなど〕、芳香族アミン(アニリン、フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、キシリレンジアミン、メチレンジアニリン、ジエチルトリエレンジアミン、ジフェニルエーテルジアミンなど)、脂環式アミン(イソホロンジアミン、シクロヘキシルメタジアミン、シクロヘキシレンジアミンなど)、複素環式アミン(ピペラジン、アミノエチルピペラジン、その他特公昭55-21044号公報記載の物など)などにアルキレンオキシド(EOおよび/またはPO)を付加させたアミノ基含有多価アルコール類; およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

これらの中で好ましいものは、エチレングリコール、ネオペンチルグリコールおよびビスフェノール類(とくにビスフェノールA)にアルキレン

-6-

オキシドを2〜3モル付加させたものおよびこれらの混合物であり、特に好ましくはビスフェノールAにアルキレンオキシドを2〜3モル付加させたもの、ネオペンチルグリコールおよびこれらの2種以上の混合物である。

多塩基酸(F)としては

(1)コハク酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アゼライン酸、メサコン酸、シトラコン酸、セバチン酸、グルタコン酸、アジピン酸、マロン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、ナジック酸、メチルナジック酸、オクチルコハク酸、ドデセニルコハク酸などの二塩基酸；

(2)トリメリット酸、1,2,4-シクロヘキサジカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、シクロペンタジエンテトラカルボン酸、テトラ(メチレンカルボ

キシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸など3価以上の多塩基酸；

およびこれらの酸の無水物、低級アルキルエステルなどが挙げられる。その他リノレイン酸の二量体、三量体などの重合脂肪酸も使用できる。

多塩基酸(F)は単独でも2種以上の混合物としても使用できる。

これらの中で好ましいものは、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸及びオクチルコハク酸、ドデセニルコハク酸に代表されるアルキルまたはアルケニル(炭素数4〜18)コハク酸である。

本発明に係わるポリエステル樹脂(B)としては、線状型のものが好ましいが、トリメチロールプロパンなどの3価以上のアルコール及び／又はトリメチット酸などの3価以上の多塩基酸を少量〔多価アルコール(E)及び／又は多塩基酸(F)中に通常1〜30モル%、好ましくは2〜10モル%〕用いて得られる分岐型のものも使用することができる。また、多価アルコール(E)と多塩基酸(F)に加え、ヘキサ

-7-

メチレンジアミン、メチレンジアミンなどのポリアミン類を少量用いて製造されるアミド結合含有のポリエステルも、本発明に係わるポリエステル(B)として使用することができる。

上述の多価アルコール(E)と多塩基酸(F)との縮合反応においては、水酸基(又は水酸基+アミノ基)とカルボキシ基とのモル比率は、通常1:1.3ないし1:0.7であり、好ましくは1:1.2ないし1:0.8である。

縮重合は必要によりエステル化触媒(酸化亜鉛、酸化第一錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジラウレートなど)の存在下、通常150〜250℃の任意の温度で行うことができる。また、反応は常圧または減圧下、さらに不活性ガスや溶媒(トルエン、キシレンなど)の存在下または不存在下に行うことができる。

ポリエステル樹脂(B)にスチレン系単量体、(メタ)アクリル系単量体、マレイン酸系単量体等のビニルモノマー1種又は2種以上をグラフトさせて用いることもできる。上記グラフトは常法により行

なわれる。

ポリエステル樹脂(B)の具体例としては、テレフタル酸とビスフェノールAのPO<sub>2</sub>モル付加物のポリエステル、イソフタル酸とビスフェノールAのPO<sub>2</sub>モル付加物のポリエステル、テレフタル酸とネオペンチルグリコールのポリエステルが挙げられる。

ポリエステル樹脂(B)のフローテストでの溶融粘度は110℃で通常 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ ポイズ、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 8 \times 10^5$ ポイズであり、そのASTM法で測定したガラス転移点は通常40〜80℃、好ましくは45〜70である。溶融粘度およびガラス転移点がこの範囲以外では溶融混練時のカーボンブラック(A)の分散性が悪くなる。

また、酸価は通常0.5〜60、好ましくは1〜50である。酸価がこの範囲以外では溶融混練時のカーボンブラック(A)の分散性が悪くなる。

カーボンブラック(A)とポリエステル樹脂(B)を溶融混練する場合、ポリエステル樹脂(B)には必要により磁性粉(鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁

-9-

—659—

-10-

性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの化合物)を溶融混練により分散させることができる。これらの磁性粉はシランカップリング剤、チタンカップリング剤などの樹脂等で処理されていてもよい。磁性粉の溶融混練はカーボンブラック(A)の溶融混練の前後何れでもよく、また同時に溶融混練することもできる。

また、重合トナーにはオフセット防止、流動性改良、定着性の改良などの目的で低分子量ポリオレフィンワックスを均一に分散させて用いることができる。この低分子量ポリオレフィンワックスとしては

(イ): ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- $\alpha$ オレフィン(炭素数3~8)共重合体(例えばエチレン50重量%以上、とくに70重量%以上のもの)

(ロ): (イ)のマレイン酸誘導体(無水マレイン酸、マレイン酸ジメチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、マレイン酸ジ-2-エチルヘキシルエステルなど)付加物、

(ハ): (イ)の酸化物、

-11-

飽和炭化水素との共重合によって得られる。エチレン性不飽和カルボン酸及び/又はそのアルキルエステルの量は重量基準で通常30%以下、好ましくは20%以下である。

なお低分子量ポリオレフィンワックスの分子量はGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)で溶剤としてo-ジクロロベンゼンを用い135℃で測定することができる。

低分子量ポリオレフィンワックスを重合トナーに均一に分散させる方法としては、低分子量ポリオレフィンワックスとポリエステル樹脂(B)との溶融混練により分散させることができる。低分子量ポリオレフィンワックスの溶融混練はカーボンブラック(A)の溶融混練の前後何れでもよく、また同時に溶融混練することもできる。

低分子量ポリオレフィンワックスを重合トナーに均一に分散させる他の方法としては、低分子量ポリオレフィンワックスを単量体(C)に添加する方法がある。

具体的には

(ニ): エチレン性不飽和カルボン酸[(メタ)アクリル酸、イタコン酸など]及び/又はそのエステル[アルキル( $C_1 \sim C_{18}$ )エステルなど]とエチレン性不飽和炭化水素(エチレン、プロピレン、ブテン-1など)との共重合体およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

上記低分子量ポリオレフィンワックスのうち(イ)は高分子量ポリオレフィン(分子量は通常10,000~2,000,000)を熱的に減成(熱分解)するか、またはオレフィンを単独または共重合させることによって得ることができる。(ロ)は低分子量ポリオレフィンワックスとマレイン酸誘導体とを過酸化物触媒の存在下または無触媒下で付加反応させることにより得ることができる。(ハ)は低分子量ポリオレフィンワックスを酸素または酸素含有ガス(空気)で酸化する方法、オゾン含有酸素またはオゾン含有ガス(空気)で酸化する方法で得ることができる。酸化物の酸価は通常100以下、好ましくは50以下である。(ニ)はエチレン性不飽和カルボン酸及び/又はそのアルキルエステル( $C_1 \sim C_{18}$ )とエチレン性不

-12-

(1)低分子量ポリオレフィンワックスを機械的に微粒子にしてからモノマーに添加する方法。

(2)加熱モノマー中で溶融させ攪拌により分散させる方法による。

さらに、ポリエステル樹脂(B)には必要に応じ種々の添加剤[荷電制御剤(金属錯体、ニグロシン、四級アンモニウム塩など)、滑剤(ポリテトラフルオロエチレン、脂肪酸もしくはその金属塩またはアミドなど)]を均一に分散させて用いることができる。なお、これらは単量体(C)に溶解、分散させて用いることができ、また、重合トナーと混合(外添)して用いることもできる。

溶融混練時のカーボンブラック(A)の量はポリエステル樹脂(B)の10~100%、好ましくは20~45%である。

磁性粉の量はポリエステル樹脂(B)の通常0~80%、好ましくは0~50%である。

低分子量ポリオレフィンワックスの量はポリエステル樹脂(B)の通常40%以下、好ましくは30%以下である。低分子量ポリオレフィンワックスの量

-13-

—660—

-14-

が40%を越えると分散が不十分となる。

その他の添加剤は通常0~15%である。

カーボンブラック(A)は数平均分散粒子径0.2 $\mu$ m以下に微分散させる。粒子径が0.2 $\mu$ mを越えるとかぶりの発生及び画像濃度の低下を招来する。粒子径は電子顕微鏡写真により確認することができる。

カーボンブラック(A)とポリエステル樹脂(B)と必要によりその他の成分の熔融混練には二軸押し出し機、三本ロール、ラボプラストミル等の一般的な混練機が用いられる。

熔融混練時の温度は通常70~210℃、好ましくは100~180℃である。

本発明において、単量体(C)としてはスチレン系単量体、(メタ)アクリル系単量体及び/又はマレイン酸系単量体からなるものおよびアミノ基含有単量体からなるものが挙げられる。

スチレン系単量体としてはスチレン、スチレン置換体(アルキルスチレンたとえば $\alpha$ -メチルスチレン、*o*-,*n*-または*p*-メチルスチレン、*p*-エチルス

-15-

チレン、*o*-,*n*-または*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン)などが挙げられる。これらのうち好ましくはスチレンである。

(メタ)アクリル系単量体としてはたとえばアルキル(メタ)アクリレート[アルキルの炭素数1~18のもの、たとえばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-または1-ブチル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートおよびステアリル(メタ)アクリレート]、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート[ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなど]などを挙げることもできる。これらのうち好ましくはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-または1-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、およびそれらの2種以上の混合物である。

マレイン酸系単量体としては、マレイン酸；無水マレイン酸；マレイン酸ジアルキルエステル(マ

チレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン)などが挙げられる。これらのうち好ましくはスチレンである。

マレイン酸系単量体としては、マレイン酸；無水マレイン酸；マレイン酸ジアルキルエステル(マ

チレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン)などが挙げられる。これらのうち好ましくはスチレンである。

-16-

ニルヘキシルケトンなど)、*N*-ビニル化合物(*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンなど)、ハロゲン化ビニル(塩化ビニルなど)などが挙げられる。

より高分子量の重合体とするため少なくとも2個の重合性2重結合を有する単量体を共重合させることもできる。この多官能単量体としてはジまたはポリビニル化合物(ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、エチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートなど)が挙げられる。

単量体(C)がスチレン系単量体及び(メタ)アクリル系単量体及び/又はマレイン酸系単量体からなる場合において、スチレン系単量体と(メタ)アクリル系単量体及び/又はマレイン酸系単量体の重量比は通常、100:5~100、好ましくは100:10~50である。(メタ)アクリル系単量体及び/又はマレイン酸系単量体が5未満では定着下限温度が高くなりトナーとしての実用に耐えなく、100を越えると

-17-

—661—

-18-

ガラス転移点が低くなりトナーの保存性が悪くなる。

単量体(C)中における各単量体の量はスチレン系単量体及び(メタ)アクリル系単量体及び／又はマレイン酸系単量体からなる場合、単量体(C)の重量に基づいてスチレン系単量体が通常45～95%、好ましくは60～90%、(メタ)アクリル系単量体及び／又はマレイン酸系単量体が通常5～45%、好ましくは10～40%、他の単量体が通常10%以下、好ましくは5%以下、多官能性単量体が通常1%以下、好ましくは0.5%以下である。

単量体(C)がアミノ基含有単量体からなる場合において、アミノ基含有単量体と他の単量体の重量比は通常、100:100～900、好ましくは100:150～400である。

単量体(C)中における各単量体の量はアミノ基含有単量体からなる場合、全単量体の重量に基づいてアミノ基含有単量体が通常10～50%、好ましくは20～40%、他の単量体が通常50～90%、好ましくは60～80%、多官能性単量体が通常1%以下、好

ましくは0.5%以下である。

多官能性単量体の量が1%を越えるとMFが高くなり、トナーとしての実用に耐えなくなる。

カーボンブラック(A)の量はカーボンブラック(A)を溶融混練したポリエステル樹脂(B)を単量体(C)に溶解、分散させた単量体組成物中5～15重量%、好ましくは7～10重量%である。

ポリエステル樹脂(B)の量は全単量体組成物の重量にもとづいて通常55%以下、好ましくは45%以下、特に好ましくは30%以下である。ポリエステル樹脂(B)の量が55%を越えると単量体組成物の粘度が高くなり懸濁または乳化重合時の分散粒径が粗大となる。

磁性粉の量は単量体組成物中、通常0～50重量%である。

低分子量ポリオレフィンワックスの量は単量体組成物の重量に基づいて通常30%以下、好ましくは20%以下である。低分子量ポリオレフィンワックスの量が30%を越えると分散が不十分となる。

その他の添加剤は通常0～5%である。

-19-

単量体組成物を懸濁重合する場合、単量体組成物の懸濁重合に用いるラジカル重合開始剤は油溶性過酸化物(過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなど)、及び／又はアゾ系の重合開始剤(2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリルなど)が単独もしくは2種以上を混合して用いられる。また、単量体組成物の懸濁重合には必要により連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としてはメルカプタン系化合物、ハロゲン系化合物、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマーなどが挙げられる。

重合開始剤の使用量は全単量体組成物の重量に対して通常0.1～10%、好ましくは0.3～5%である。

連鎖移動剤の量は全単量体組成物の合計重量に基づいて通常5%以下、好ましくは1%以下である。

このような単量体組成物を、分散安定剤を含有し単量体組成物と実質的に非相溶性の液状分散媒中に分散、懸濁させる。

上記単量体組成物と実質的に非相溶性の液状分散媒としては水が挙げられる。

-21-

分散安定剤としては水溶性高分子(ゼラチン、トラガカントゴム、デンプン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸塩など)、難溶性の微粉末状の無機化合物(硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、タルク、ベントナイト、ケイソウ土、粘土など)などが挙げられる。

また、必要により界面活性剤および乳化防止剤を使用してもよい。この界面活性剤としては、スルホン酸塩(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリアルアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3,3-ジスルホンジフェニル尿素-4,4-ジアゾ-ビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2,2,5,5-テトラメチル-トリフェニルメタン-4,4-ジアゾ-ビス- $\beta$ -ナフトールジスルホン酸ナトリウムなど)、硫酸エステル塩(テ

-22-

トラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウムなど)、脂肪酸塩(オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムなど)が挙げられる。

乳化防止剤としては、水溶性無機塩(塩化ナトリウムなど)などが挙げられる。

分散安定剤の量は水の重量に対して通常0.01~10%、好ましくは0.1~5%である。

界面活性剤の使用量は水の重量に対して通常0.001~1%、好ましくは0.01~0.5%であり、乳化防止剤の使用量は水の重量に対して通常0.01~10%、好ましくは0.1~3%である。

分散液の単量体組成物温度は、通常5~50重量%、好ましくは10~45重量%、とくに好ましくは20~40重量%である。

単量体組成物を分散媒中に分散、懸濁させる方法は機械的に攪拌を行う方法(例えばホモミキサー、ホモジナイザーなどを用いる方法)、超音波

を用いる方法などがありその何れによっても良い。

代表的な分散方法として、ホモミキサーを用いた場合の攪拌条件は、攪拌回転数通常1000rpm以内である。温度は通常10~50℃である。攪拌時間は通常1~30分である。

懸濁重合は窒素気流下、攪拌下で行なわれる。重合温度は通常40~140℃、好ましくは60~120℃である。重合時間は通常2~30時間、好ましくは4~20時間である。

単量体組成物を乳化重合する場合、乳化剤及び必要により分散安定剤を使用し、水などの単量体と実質的に非相溶性の液状分散媒中にて微粒子に分散乳化し、水溶性重合開始剤、又は水溶性開始剤と油溶性開始剤の併用で必要により連鎖移動剤を添加しておこなわれる。

乳化剤としては、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤及びノニオン系界面活性剤を使用することができる。

アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩(オレイン酸ナトリウムなど)、アルキル硫酸エステル塩

(ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウムなど)、アルキルベンゼンスルホン酸塩(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなど)、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩などが挙げられる。

カチオン系界面活性剤としては、アルキルアミン塩(ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテートなど)、第4級アンモニウム塩(ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライドなど)などが挙げられる。

両性界面活性剤としては、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキ

シエチレンアルキルアミン、グリセリン、脂肪酸エステル、オキシエチレン-オキシプロピレンブロックポリマーなどが挙げられる。

好ましくはアニオン系界面活性剤である。

分散安定剤としては水溶性高分子(ゼラチン、トラガカントゴム、デンプン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸塩など)、難溶性の微粉末状の無機化合物(硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、タルク、ベントナイト、ケイソウ土、粘土など)などが挙げられる。

乳化剤の使用量は水の重量に対して通常、0.01~10%であり、好ましくは0.05~4%である。

分散安定剤の量は水の重量に対して通常0~2%、好ましくは0.1~1%である。

水溶性開始剤としては、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、



過酸化水素、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、4,4'-アゾビスシアノバレリクアシドなど及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

油溶性開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)など及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

水溶性開始剤と油溶性開始剤のモル比率は、水溶性開始剤100に対し油溶性開始剤通常 0~200、好ましくは 0~100、特に好ましくは 20~50である。

重合開始剤の使用量は全単量体組成物の重量に対して通常0.01~10%、好ましくは0.1~5%である。

連鎖移動剤としてはメルカプタン系化合物、ハロゲン系化合物、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマーなどが挙げられる。

連鎖移動剤の量は全単量体組成物の合計重量に

-27-

凝集剤としては無機酸(塩酸、硫酸など)、有機酸(しょう酸、塩酸など)、水溶性金属塩(酸とアルカリ金属からなるもの、酸とアルミニウムからなるものなど)が挙げられる。特に好ましくは塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、硫酸マグネシウム及び塩酸である。これらは単独又は併用して用いられる。

凝集剤の量は乳化剤100重量部に対し通常20~50重量部を用いる。

凝集剤は通常0.5~10重量%水溶液として使用される。

凝集終了後、水洗、濾過を行い減圧乾燥して平均粒径3~20 $\mu$ の非球形の重合トナーを得ることができる。

粒径の確認は粒度分布測定機(光透過式粒度分布測定機など)で行うことができる。

本発明で得られる重合トナー中の重合体のガラス転移点は通常40~80℃、好ましくは45~70℃である。ガラス転移点が40℃未満ではトナーにしたときの保存性が不良となり、80℃を越えるとMFが

基づいて通常5%以下、好ましくは1%以下である。

分散液の単量体組成物濃度は、通常5~50重量%、好ましくは10~45重量%、とくに好ましくは20~40重量%である。

単量体組成物を分散媒中に分散乳化させる方法は機械的に攪拌を行う方法(例えばホモミキサー、ホモジナイザーなどを用いる方法)、超音波を用いる方法などがありその何れによってもよい。

代表的な分散乳化方法として、ホモミキサーを用いた場合の攪拌条件は、攪拌回転数通常1000rpm $\leq$ である。温度は通常10~50℃である。攪拌時間は通常1~30分である。

乳化重合は窒素気流下、攪拌下で行なわれる。重合温度は通常40~140℃、好ましくは60~120℃である。重合時間は通常2~30時間、好ましくは4~20時間である。

重合終了後、乳化重合物をトナーサイズ凝集する。

凝集は重合液の攪拌下に凝集剤を滴下することにより行われる。

-28-

高くなりトナーとしての実用に耐えない。

トナー中の重合体の分子量分布〔重量平均分子量と数平均分子量の比率( $M_w/M_n$ )で表示される〕は通常10以上、電子写真トナー用のバインダーとしては好ましくは20以上である。分子量分布が10未満ではオフセットの起こる温度(HO)と定着下限温度(MF)のバランスが悪くなる。

トナー中の重合体のテトラヒドロフラン(THF)可溶分の重量平均分子量は通常、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ 、好ましくは $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ である。分子量が $1 \times 10^3$ 未満ではガラス転移点( $T_g$ )が下がりブロッキング特性が悪くなり、また $1 \times 10^6$ を越えるとトナーで可視化された静電潜像を定着するのにヒートローラーを用いる場合、定着下限温度(MF)が高くなりすぎる。

なお、分子量はゲルパーミエーション(GPC)で溶剤としてTHFを用い、標準ポリスチレンで換算し重量平均で表示することができる。

本発明における重合トナーは支持体(紙、ポリエステルフィルムなど)に定着され使用されるが

-29-

-30-

定着する方法としては、公知の熱ロール定着方法及び圧力定着方法が適用できる。特に熱ロール定着方法に好ましく適用できる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の部は重量部である。

#### 合成例1

テレフタル酸3,278部とビスフェノールAのP O 2モル付加物8,936部及びジブチル錫オキイサド24部を温度計、攪拌機、ガス導入管および冷却管付き反応器に投入し、窒素気流下、温度180~240℃で脱水縮合反応を行った。反応10時間後に酸価1、水酸基価40になったので反応物を取り出した。得られたポリエステルガラス転移点は58℃、重量平均分子量5,000であった。このポリエステルのポリエステル樹脂(B-1)とする。

#### 実施例1

カーボンブラックMA100(三菱化成製)200部、およびポリエステル樹脂(B-1)800部を粉体混合した

後、ラボプラストミルにて110℃かつ回転数10~70rpmで30分間溶融混練した。電子顕微鏡で断面を観察したところ、カーボンブラック(A)は0.02μm~0.2μmの分散粒子径分布を有しその数平均分散粒子径は0.04μmであった。カーボンブラック(A)が微分散した上記重合体をポリエステル樹脂(B-2)とする。

ポリエステル樹脂(B-2)875部、ビスコール660P(三洋化成工業製低分子量ポリプロピレン)100部およびボントロンN-10(オリエント化学製)25部を粉体混合した後、ラボプラストミルにて110℃~140℃かつ回転数10~70rpmで30分間溶融混練した。カーボンブラック(A)およびビスコール660Pが微分散した上記ポリエステル樹脂をポリエステル樹脂(B-3)とする。

スチレン504部、2-エチルヘキシルアクリレート75部、メチルメタアクリレート120部、2,2'-アゾビスイソプロチロニトリル2部およびt-ラウリルメルカプタン10部を混合しポリエステル樹脂(B-3)300部を溶解分散させた。この分散液を単量体組成物

-31-

(D-1)とする。上記単量体組成物(D-1)1000部をアエロジールH200(日本アエロジール製)0.4%、ニューポールPE-68(三洋化成工業製オキシプロピレン-オキシエチレンブロックポリマー)0.5%、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1%を含む水4000部に加え、30℃でホモミキサーにて10000rpm30分間攪拌し単量体組成物を分散した。

次に、分散液に過硫酸カリウム10部を加え窒素雰囲気下、パドル型攪拌機で低速攪拌しながら昇温し55℃で5時間、60℃で5時間更に75℃で2時間乳化重合し、1%過硫酸カリウム水溶液200部を加えながら75℃で2時間、更に95℃で2時間乳化重合を行った。

乳化重合終了後、重合液400部をとり、ホモミキサーにて8000rpmで攪拌した1%硫酸マグネシウム水溶液1000部に1時間で滴下し凝集させた。

重合トナー含有の水性媒体を冷却し、水洗、脱水、乾燥後、風力分級器により分級し重合トナーを得た。

コールターカウンターの測定で1μm~20μmの粒

径(平均粒径7μm)を有する重合トナーを81%の収率で得た。

こうして得られた重合トナーを現像剤として用い市販の電子写真複写機を用いて画像を形成したところかぶりがなく、画像濃度の高い鮮明な画像が得られた。

#### 実施例2

実施例1のポリエステル樹脂(B-3)を調製する際、カーボンブラック(A)MA100(三菱化成製)、ポリエステル樹脂(B-1)、ビスコール660P(三洋化成工業製低分子量ポリプロピレン)およびボントロンN-10(オリエント化学製)を同時に粉体混合した後、ラボプラストミルにて110℃~140℃かつ回転数10~70rpmで50分間溶融混練したほかは実施例1と同様にして乳化重合による重合トナーを得た。

こうして得られた重合トナーを現像剤として用い市販の電子写真複写機を用いて画像を形成したところかぶりがなく、画像濃度の高い鮮明な画像が得られた。

#### 実施例3

-33-

-34-

単量体組成物(D-1)1000部を第3リン酸カルシウム1.5%とアルキルベンゼンスルホン酸ソーダ0.015%を含む水4000部に加え、30℃でホモミキサーにて10000rpm15分間攪拌し単量体組成物を分散した。

次に、分散した単量体組成物の分散液を窒素雰囲気下、パドル型攪拌機で低速攪拌しながら昇温し60℃で5時間、75℃で2時間、更に95℃で2時間懸濁重合を行った。

重合トナー含有の水性媒体を冷却し、塩酸水溶液で中和後脱水、更に水洗、脱水、乾燥、解砕を行ない重合トナーを得た。

コールターカウンターの測定で1 $\mu$ m~15 $\mu$ mの粒径(平均粒径6 $\mu$ m)を有する重合トナーを82%の収率で得た。

こうして得られた重合トナーを現像剤として用い市販の電子写真複写機を用いて画像を形成したところかぶりがなく、画像濃度の高い鮮明な画像が得られた。

#### 実施例4

実施例3の分散系(第3リン酸カルシウム1.5%と

アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ0.015%を含む水4000部)にかえポリビニルアルコール(ケン化度88%、重合度3500)0.3%を含む水3000部を用いたほかは実施例3と同様にして懸濁重合による重合トナーを得た。

こうして得られた重合トナーを現像剤として用い市販の電子写真複写機を用いて画像を形成したところかぶりがなく、画像濃度の高い鮮明な画像が得られた。

#### 比較例1

実施例1の単量体組成物(D-1)にかえ、スチレン504部、2-エチルヘキシルアクリレート76部、メチルメタアクリレート120部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル2部および $\alpha$ -ラウリルメルカプタン10部を混合し、これにカーボンブラックMA100(三菱化成製)、ポリエステル樹脂(B-1)、ビスコール660P(三洋化成工業製低分子量ポリプロピレン)およびポントロンN-10(オリエント化学製)を投入した後、30℃でホモミキサーにて10000rpm240分間攪拌することにより調製した単量体組成物(D-2)を

-35-

用いた他は実施例1と同様にして乳化重合による重合トナーを得た。

こうして得られた重合トナーを現像剤として用い市販の電子写真複写機を用いて画像を形成したところかぶりが発生および画像濃度低下が認められた。

#### 比較例2

実施例1の単量体組成物(D-1)にかえ、スチレン504部、2-エチルヘキシルアクリレート76部、メチルメタアクリレート120部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル2部および $\alpha$ -ラウリルメルカプタン10部を混合し、これにカーボンブラックMA100(三菱化成製)、ポリエステル樹脂(B-1)、ビスコール660P(三洋化成工業製低分子量ポリプロピレン)およびポントロンN-10(オリエント化学製)を投入した後、30℃でホモミキサーにて10000rpm240分間攪拌することにより調製した単量体組成物(D-2)を用いた他は実施例4と同様にして懸濁重合による重合トナーを得た。

こうして得られた重合トナーを現像剤として用

い市販の電子写真複写機を用いて画像を形成したところかぶりが発生および画像濃度低下が認められた。

#### [発明の効果]

本発明の製造法により画像濃度の低下がなく、かぶりのない重合トナーが得られる。即ち単量体組成物中のカーボンブラック(A)の分散平均粒径を十分に低下せしめ、上記単量体組成物と実質的に非相溶性の分散媒中において乳化重合、凝集させて得た重合物、または上記単量体組成物と実質的に非相溶性の分散媒中において懸濁重合させて得た重合物の各粒子におけるカーボンブラック(A)含有率の偏差を解消し、トナーとして使用した場合帯電量分布がシャープでかぶりの発生がなく、カーボンブラックの分散性向上により十分に高い画像濃度が得られる重合トナーを製造することが可能となる。

上記効果を有することから、本発明で得られるトナーは電子写真用トナーとして有用である。

スチレン-アクリル系は負帯電用トナーとしてま

-37-

-38-

たアミノ基含有系は正帯電用トナーとして有用である。

特許出願人 三洋化成工業株式会社

